

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-343815

(43) 公開日 平成6年(1994)12月20日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 53/14		B		
A 2 3 L 3/3436	5 0 1			

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平5-137405
(22) 出願日	平成5年(1993)6月8日

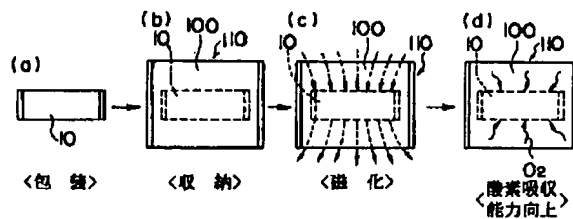
(71) 出願人	000003193 凸版印刷株式会社 東京都台東区台東1丁目5番1号
(72) 発明者	高井 由佳 東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
(72) 発明者	和田 漂 東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(54) 【発明の名称】 酸素吸収開始方法及びこれに用いる酸素吸収剤

(57) 【要約】

【目的】 保管時には酸素吸収能力が極めて低く、使用時には特定の外的刺激によって酸素吸収能力が起爆的に発現する酸素吸収剤を開発する。

【構成】 鉄組成物を基材とする酸素吸収剤を、磁性化、低温度処理又は振動処理などの特定の外的刺激によって、酸素吸収能力を起爆的に発現させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】鉄組成物を基材とする酸素吸収剤に対する特定の外的刺激を加えることを特徴とする、酸素吸収開始方法。

【請求項2】鉄組成物を基材とする酸素吸収剤を磁化することを特徴とする、請求項1の酸素吸収開始方法。

【請求項3】鉄組成物の炭素量が0.1%以上であることを特徴とする、請求項2の酸素吸収開始方法。

【請求項4】鉄組成物を基材とする酸素吸収剤に、低温処理又は振動処理を行うことを特徴とする、請求項1の酸素吸収開始方法。

【請求項5】鉄組成物が、残留オーステナイトを含むことを特徴とする、請求項4の酸素吸収開始方法。

【請求項6】包装容器内に酸素吸収剤を封入した後に、外的刺激を与えることを特徴とする、請求項1ないし請求項5のいずれかに記載の酸素吸収開始方法。

【請求項7】請求項1又は2のいずれかに用いる酸素吸収剤であって、炭素量が0.1%以上である鉄組成物を基材とすることを特徴とする、酸素吸収剤。

【請求項8】請求項1又は4のいずれかに用いる酸素吸収剤であって、残留オーステナイトを含む鉄組成物を基材とすることを特徴とする、酸素吸収剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、食品や医薬品などの包装材料中に封入して使用する酸素吸収剤の酸素吸収開始方法及びこれに用いる酸素吸収剤に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】食品や医薬品などで、その保存雰囲気中の酸素の存在が好ましくない品物を保存する場合には、図4に示すように、ガスバリア性を有する包装材料(110)中に、その品物(50)と通気性を有する小袋(11)に入れられた酸素吸収剤(1)を共存させて密封する方法が、以前から行われていた。その酸素吸収剤は、酸素を吸収する性質をもつ組成物であり、鉄粉又は鉄化合物を主剤とする無機系のものと、アスコルビン酸塩やカテコールなどの複合炭水化物を用いた有機系のものとがあり、現在は、安全性や酸素吸収率及びコストなどから、鉄系化合物を主剤とするものが主流となっており、炭素量が0.08%の $\alpha$ 鉄で体心立方構造を持つものや、炭素量が0.43%の炭素鋼で $\alpha$ 鉄とセメンタイト( $Fe_3C$ )が層状になっているものなどが用いられていた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、酸素吸収剤は、その酸素吸収能力の発現を開始するのが、包装材料中に食品や医薬品などの品物と共に封入される時点であることが好ましく、封入以前に酸素吸収能力の発現が開始されると、封入以降の酸素吸収能力の低下の原因となった。このため、従来では、保存時に酸素吸収能力

を発現させないように、バリア性の包装体で、酸素吸収剤を収納した通気性を有する小袋の上から二重に包装保管されていた。そして、保存しようとする食品や医薬品などの品物を収納した包装体に酸素吸収剤を封入する時に、前述の二重包装の外装を開封して酸素吸収剤を収納した小袋を取り出して使用していたが、取り出されてから品物を収納した包装体に挿入され、包装体が密封されるまでの時間の管理が必要となり、また、使用後に残った酸素吸収剤については、再度二重包装して保管しなければならない、その取扱いが煩雑であった。本発明は、酸素吸収剤の保管時には酸素吸収能力が極めて低く、使用時には特定の外的刺激によって酸素吸収能力が起爆的に発現し、保管時や使用時の取扱いがし易い酸素吸収剤を提供するものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】第一の本発明は、鉄組成物を基材とする酸素吸収剤に対する特定の外的刺激を加えることを特徴とする酸素吸収開始方法である。

【0005】第二の本発明は、鉄組成物を基材とする酸素吸収剤を磁化することを特徴とする第一の本発明の酸素吸収開始方法である。

【0006】第三の本発明は、鉄組成物の炭素量が0.1%以上であることを特徴とする第二の本発明の酸素吸収開始方法である。

【0007】第四の本発明は、鉄組成物を基材とする酸素吸収剤に、低温処理又は振動処理を行うことを特徴とする第一の本発明の酸素吸収開始方法である。

【0008】第五の本発明は、鉄組成物が、残留オーステナイトを含むことを特徴とする、第四の本発明の酸素吸収開始方法である。

【0009】第六の本発明は、包装容器内に酸素吸収剤を封入した後に、外的刺激を与えることを特徴とする、第一の本発明ないし第五の本発明のいずれかに記載の酸素吸収開始方法である。

【0010】第七の本発明は、第一の本発明又は第二の本発明のいずれかに用いる酸素吸収剤であって、炭素量が0.1%以上である鉄組成物を基材とすることを特徴とする酸素吸収剤である。

【0011】第八の本発明は、第一の本発明又は第四の本発明のいずれかに用いる酸素吸収剤であって、残留オーステナイトを含む鉄組成物を基材とすることを特徴とする酸素吸収剤である。

【0012】上述に記載の酸素吸収剤の基材の鉄組成物は、表面積を向上するために、通常は微細粉、フレーク、微細粒のものを使用する。

【0013】また、基材の鉄組成物に、必要に応じては、酸素吸収能力の促進又は抑制、延命、消臭などの目的で、塩化ナトリウムや活性炭などの適宜の混合剤(添加剤)を混合(添加)しても良い。

## 【0014】

【作用】理論的には、証明されていないが、鉄を磁化するとさびが進行し易い。本発明は、この現象を酸素吸収剤に利用したものであるが、発明者らの試験では、表1に示すように、炭素量が大きい方が磁力の保持性や酸化\*

\*能力が大きいことを見出している。

【0015】

【表1】

鉄中炭素量(%)	磁化に必要な磁力	磁力の保持性	酸化能力
0.0～1.0	低い	低い	低い
0.1～2.4	高い	高い	高い

【0016】また、残留オーステナイトを含有した鉄は、図3に示すように、保冷や振動などの外的刺激によって、組成中の残留オーステナイト(a)がマルテンサイト(b)へ変化し、表2に示すように、酸化能力が高くなる。そしてこの残留オーステナイトの生成量は、鉄に含まれる炭素量に関係し、発明者らの試験では、鉄に

※トの生成量は0%であるが、炭素量が1.2%のときは残留オーステナイトの生成量は60～65%であった。炭素量を1.2%以上に増やしても、残留オーステナイトの生成量は、炭素量が1.2%のときと比較してあまり増加はなかった。

【0017】

【表2】

組成状態	磁性	酸化能力
残留オーステナイト	非磁性	非常に低い
マルテンサイト	磁性	高い

【0018】

【実施例】鉄は、酸化するときに、下記の化学反応式に示されるように、水分を必要とする。

鉄の酸化反応： $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$

$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2(\text{OH})^-$

$\text{Fe}^{2+} + 2(\text{OH})^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$

$\text{Fe}(\text{OH})_2 + \frac{1}{4}\text{O}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$

【0019】このため、本発明の鉄組成物の酸素吸収剤の機能を十分に発揮させるには、水分を補給させる必要がある。この方法としては、水分を酸素吸収剤の組成物に直接添加したり、品物自体の水分を利用したり、または、水分を吸収した吸水性樹脂を添加する方法などがある。なお、吸水性樹脂としては、アクリル酸-ビニルアルコール共重合体、アクリル酸ソーダ重合体、アクリル酸ソーダーアクリルアミド共重合体、ポリエチレンオキサイド変成物、デンプングラフト高分子及びセルロース★50

★誘導体などが使用できる。

【0020】＜実施例1＞まず、炭素量が0.12%の微細粉の鉄1g、微細粉の塩化ナトリウム2g、1gの水を吸収したアクリル酸ビニルアルコール共重合体1.1gの比率で混合した本実施例の鉄組成物の酸素吸収剤を作製し、図4(a)に示したように、この酸素吸収剤(11)4.1gを紙/有孔ポリエチレン(開口径0.2mm、開口率1.0%)構成の通気性の小袋(11)に収納した。

【0021】酸素吸収剤の実用時には、図4(b)に示したように、保存雰囲気中に酸素の存在が好ましくない品物(50)と一緒に酸素吸収剤を収納する小袋(10)をガスバリア性を有する包装体(100)中に封入し、この包装体をマグネットプレート上に放置するか、マグネットドームを通過させて酸素吸収剤を磁化して、その酸素吸収性を起爆的に活性化するものであるが、本実施例においては、作製した本実施例の酸素吸収剤の特

性を評価するために、密閉容器内に前記作製した酸素吸収剤を収納した小袋を封入し、マグネットドームを通過させて酸素吸収剤を磁化して、酸素吸収剤の酸素吸収性を起爆的に活性化させた後、20°Cの雰囲気中に保って、12時間、24時間及び48時間の経時における酸素吸収量をそれぞれ測定した。この評価結果を、表3に\*

酸素吸収剤の組成及び酸素吸収能力評価結果

\*示したが、48時間経時で酸素吸収量は、314mlであり、本実施例の酸素吸収剤は、良好な酸素吸収性を示した。

【0022】

【表3】

酸素吸収剤の組成				酸素吸収能力評価結果		
鉄組成物	促進剤	水分供給	外的刺激	12Hr後	24Hr後	48Hr後
炭素量0 ・12% の鉄(微 細粉)  1g	塩化ナト リウム(微 細粉)  2g	アクリル酸ビ ニルアルコール共 重合体(吸 水量1g)  1.1g	磁化   10秒	298ml	309ml	314ml

【0023】<実施例2>まず、炭素量が1.2%で残存オーステナイトが60%の微細粉の鉄1g、微細粉の塩化ナトリウム2g、1gの水を吸収したアクリル酸ビニルアルコール共重合体1.1gの比率で混合した本実施例の鉄組成物の酸素吸収剤を作製し、この酸素吸収剤4.1gを、実施例1と同様の紙/有孔ポリエチレン構

成の通気性の小袋に収納した。  
【0024】そして、実施例1と同様に、密閉容器内に前記作製した酸素吸収剤を収納した小袋を封入し、-5※

※°Cの雰囲気中に5時間保冷して酸素吸収剤の酸素吸収性を起爆的に活性化させた後、20°Cの雰囲気中に保って、12時間、24時間及び48時間の経時における酸素吸収量をそれぞれ測定した。この評価結果を、表4に示したが、48時間経時で酸素吸収量は、287mlであり、本実施例の酸素吸収剤は、良好な酸素吸収性を示した。

【0025】

【表4】

## 酸素吸収剤の組成及び酸素吸収能評価結果

酸素吸収剤の組成				酸素吸収能力評価結果		
鉄組成物	促進剤	水分供給	外的刺激	12Hr後	24Hr後	48Hr後
炭素量が 1.2% で残留オ ーステナ イトが6 0%の鉄 (微細粉) 1g	塩化ナト リウム (微細粉) 2g	アクリル酸ビ ニルアルコール共 重合体 (吸水量1 g) 1.1g	保 冷 (-5°C) 5時間	253ml	266ml	287ml

【0026】＜実施例3＞まず、炭素量が1.2%で残留オーステナイトが60%の微細粉の鉄1g、微細粉の塩化ナトリウム2g、1gの水を吸収したアクリル酸ビニルアルコール共重合体1.1gの比率で混合した本実施例の鉄組成物の酸素吸収剤を作製し、この酸素吸収剤4.1gを、実施例1と同様の紙/有孔ポリエチレン構成の通気性の小袋に収納した。

【0027】そして、実施例1と同様に、密閉容器内に 30  
前記作製した酸素吸収剤を収納した小袋を封入し、10\*

\* 秒間の振動を与えて酸素吸収剤の酸素吸収性を起爆的に活性化させた後、20°Cの雰囲気中に保って、12時間、24時間及び48時間の経時における酸素吸収量をそれぞれ測定した。この評価結果を、表4に示したが、48時間経時で酸素吸収量は、343mlであり、本実施例の酸素吸収剤は、良好な酸素吸収性を示した。

【0028】

【表5】

## 酸素吸収剤の組成及び酸素吸収能評価結果

酸素吸収剤の組成				酸素吸収能力評価結果		
鉄組成物	促進剤	水分供給	外的刺激	12Hr後	24Hr後	48Hr後
炭素量が 1.2% で残留オ ーステナ イトが6 0%の鉄 (微細粉) 1g	塩化ナト リウム (微細粉) 2g	アクリル酸ビ ニルアルコール共 重合体 (吸水量1 g) 1.1g	振 動 10秒間	312ml	336ml	343ml

## 【0029】

【発明の効果】本発明の酸素吸収剤を用いると、酸素吸収剤の保管時には酸素吸収能力が極めて低く、使用時に磁気、保冷や振動などの外的刺激によって酸素吸収能力が起爆的に発現するため、酸素吸収剤の保管時或使用時の取扱いが従来の酸素吸収剤に比較して極めて容易となる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の酸素吸収剤を小袋に収納して使用した時の、実施例1における使用過程を示す説明図である。

【図2】本発明の酸素吸収剤を小袋に収納して使用した時の、実施例2及び実施例3における使用過程を示す説明図である。

【図3】鉄に含有する残存オーステナイトが保冷や振動によって、マルテンサイトに変化する状態を示す説明図\*

\*である。

【図4】(a) 酸素吸収剤を収納した通気性の小袋の断面図である。

(b) バリヤ性の包装体に、品物と酸素吸収剤を収納した小袋とを一緒に封入した状態を示す説明図である。

## 【符号の説明】

1……酸素吸収剤

30 10, 20……酸素吸収剤を収納した通気性の小袋

11……通気性の小袋

50……品物

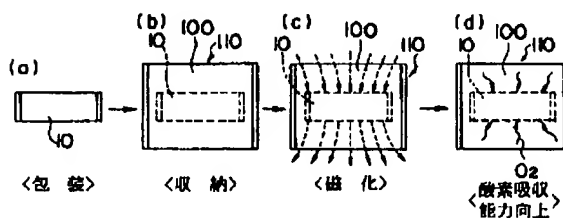
100, 200……バリヤ性の包装体

110, 210……品物と酸素吸収剤とを封入したバリヤ性の包装体

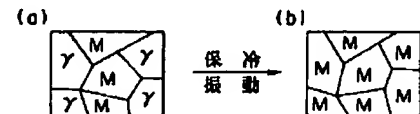
γ……オーステナイト

M……マルテンサイト

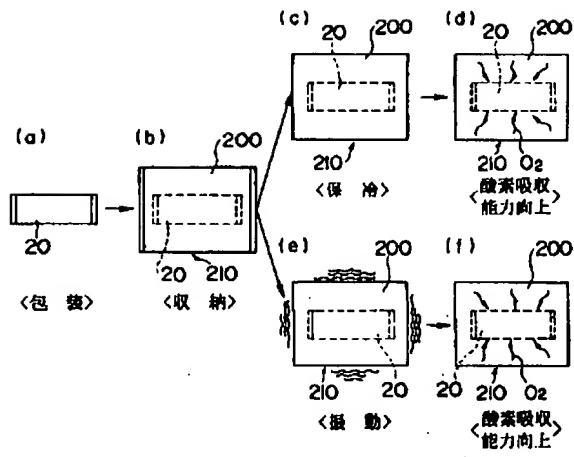
【図1】



【図3】



【図2】



【図4】

